

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-335791  
(P2003-335791A)

(43) 公開日 平成15年11月28日 (2003. 11. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 7 F 19/00		C 0 7 F 19/00	4 H 0 4 9
C 2 3 C 16/18		C 2 3 C 16/18	4 H 0 5 0
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X 4 K 0 3 0
// C 0 7 F 7/00		C 0 7 F 7/00	A 5 F 0 5 8
			Z

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-121916(P2003-121916)

(22) 出願日 平成15年4月25日 (2003. 4. 25)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 2 - 0 2 2 6 4 1

(32) 優先日 平成14年4月25日 (2002. 4. 25)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 598057475

學校法人浦項工科大学校

大韓民国、慶尚北道浦項市南區孝子洞山31番地

(72) 発明者 李時雨

大韓民国、790-751 慶尚北道浦項市南区芝谷洞756番地 教授アパートメント9-1301

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機金属錯体およびそれを用いた金属シリケート薄膜の蒸着方法

(57) 【要約】

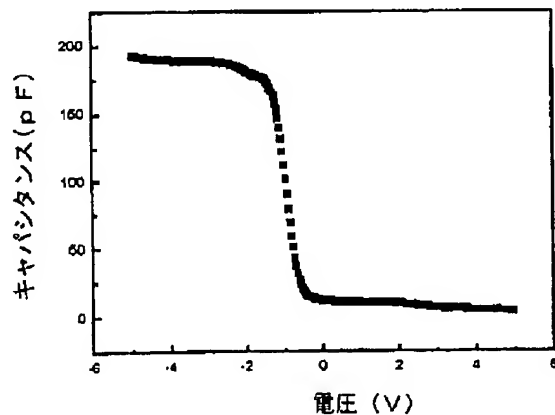
【課題】 有機金属錯体およびそれを用いた金属シリケート薄膜の蒸着方法の提供。

【解決手段】 下記式 (1) の有機金属錯体の蒸気を基板に接触させる本発明の方法によれば、半導体素子用ゲート絶縁膜として有用な、目的とする組成の金属シリケート薄膜を簡便に製造できる。

(X)<sub>a-b</sub>-M-(Y-(Si(R)<sub>3</sub>)<sub>m</sub>)<sub>b</sub> ...

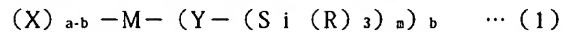
(1)

(式中、Mは、3価または4価金属であり；Rは、C<sub>1-4</sub>アルキルであり；Xは、ハロゲンまたはアルキルであり；Yは、OまたはNであり；Mが3価金属の場合、aは3であり、bは1～3の整数であり、Mが4価金属の場合、aは4であり、bは1～4の整数であり；YがOの場合、mは1であり、YがNの場合、mは2である)。



## 【特許請求の範囲】

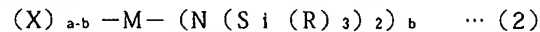
【請求項1】 下記式(1)の構造を有する有機金属錯



(式中、Mは、3価または4価金属であり；Rは、C<sub>1-4</sub>アルキルであり；Xは、ハロゲンまたはアルキルであり；Yは、OまたはNであり；Mが3価金属の場合、aは3であり、bは1～3の整数であり、Mが4価金属の場合、aは4であり、bは1～4の整数であり；YがOの場合、mは1であり、YがNの場合、mは2である)。

【請求項2】 式(1)の有機金属錯体がZr-(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Zr-(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、ZrCl<sub>2</sub>(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>およびZrCl<sub>2</sub>(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Hf-(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Hf-(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、HfCl<sub>2</sub>(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、およびHfCl<sub>2</sub>(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>からなる群から選ばれることを特徴とする請求項1記載の方法。

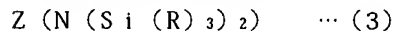
【請求項3】 基板が200～700℃に加熱されることを特徴とする請求項1記載の方法。



(式中、M、R、X、aおよびbは請求項1で定義した通りである)。

【請求項8】 Zr-(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、ZrCl<sub>2</sub>(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Hf-(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、またはHfCl<sub>2</sub>-(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>であることを特徴とする請求項7記載の有機金属錯体。

【請求項9】 有機溶媒中で下記式(3)および(4)の化合物を還流条件下で反応させることを含む、請求項7の有機金属錯体の製造方法。



(式中、R、MおよびXは請求項1で定義した通りであり；Zは1価金属であり；Mが3価金属の場合、cは3であり、Mが4価金属の場合、cは4である)。

【請求項10】 請求項1の方法に従って製造された金属シリケート薄膜。

【請求項11】 請求項7の金属シリケート薄膜をゲート絶縁膜として含む半導体素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機金属錯体、および前記錯体を用いて金属シリケート薄膜を製造する化学蒸着(chemical vapor deposition, CVD)法に関する。

## 【0002】

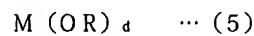
【従来の技術】 最近、半導体技術の超高集積化により、記憶素子セルが占める面積の減少に伴って静電容量が少なくなり、素子としての限界に至るようになった。この

体の蒸気を基板に接触させることを含む、金属シリケート薄膜の蒸着方法。

【請求項4】 蒸着が化学蒸着(chemical vapor deposition, CVD)または原子層蒸着(atomic layer deposition, ALD)によって行われることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 薄膜中のシリコン含量を増加させるために基板を酸化剤の蒸気と接触させる段階をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 酸化剤が、下記式(5)の金属アルコキシド化合物であることを特徴とする請求項5記載の方法。



(式中、Mは3価または4価金属イオンであり；RはC<sub>1-4</sub>アルキルであり；Mが3価金属イオンの場合、dは3であり、Mが4価金属イオンの場合、dは4である)。

【請求項7】 下記式(2)の構造を有する有機金属錯

場合、ゲート絶縁膜の厚さを減少させて静電容量を増加させることができる。しかし、既存のシリコンゲート酸化膜の場合、チャンネル電界の増加によるホットキャリア(hot carrier)効果の増加、酸化膜に印加される垂直電界の増加による界面トラップの濃度増加および漏れ電流の増加などの問題があった。

【0003】 このような問題を克服するために、誘電定数が大きくて漏れ電流と界面状態密度が少ないゲート絶縁膜誘電材料の研究が活発に行われている。特にシリケートは、薄膜にシリコン元素を含有し、結晶相が安定で、高温で熱処理してもその相が変わらず、高い誘電率を有しており、新しい誘電材料としての可能性が有力視されている。

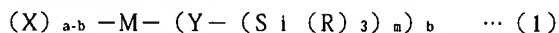
【0004】 これまで、原子層化学蒸着法(ALCVD)を用いて金属シリケートゲート絶縁膜を蒸着した例がいくつか報告されている(文献[M. Ritala, K. Kukli, A. Antii, P. Räsänen, M. Leskela, T. Sajavaara, and J. Keinonen, Science, 288, 319(2000)] および[Roy G. Gordon, Jill Becker, Dennis Hausmann, and Seigh Suh, Chem. Mater., 13, 2463(2001)] 参照)。これらの方法は、金属前駆体およびシリコン前駆体のような2つの前駆体を使用しており、分解特性が類似する前駆体を選択しなければならないなど前駆体の選択に限界がある。また、蒸着を行うにおいて比較的多くの時間がかかり、2つの前駆体間の反応性を利用しなければならないため、薄膜中の不純物を除去することが不可能であった。

【0005】 そこで、本発明者らは、前記問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ケイ素と金属元素を両

方とも含む前駆体化合物を用いることにより、より簡便に目的とする組成の金属シリケートゲート絶縁膜を蒸着できることを発見し、本発明を完成するに至った。

#### 【0006】

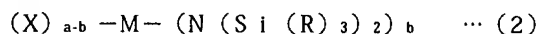
【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、有機金属錯体および前記錯体を用いて金属シリケート薄膜を容易に製造できる化学蒸着法を提供するこ



(式中、Mは、Al、La、Biなどの3価金属またはZr、Hfなどの4価金属であり；Rは、C<sub>1-4</sub>アルキルであり；Xは、ハロゲンまたはアルキルであり；Yは、OまたはNであり；Mが3価金属の場合、aは3であり、bは1～3の整数であり、Mが4価金属の場合、aは4であり、bは1～4の整数であり；YがOの場合、mは1であり、YがNの場合、mは2である)。

【0009】また、本発明では、下記式(2)の構造を有する有機金属錯体およびその製造方法が提供される。

#### 【0010】



(式中、M、R、X、aおよびbは前記で定義した通りである)。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明によれば、ケイ素と金属元素を両方とも含む、式(1)の有機金属錯体の蒸気を基板に接触させて基板上に金属シリケート薄膜を容易に蒸着できる。

【0012】前駆体として用いられる式(1)の有機金属錯体において、Mは3価または4価金属であって、Al、La、Bi、ZrおよびHfからなる群から選ばれ；RはC<sub>1-4</sub>アルキル、好ましくはメチルであり；Xはハロゲンまたはアルキルで、前記ハロゲンはF、Cl、BrおよびIからなる群から選ばれ；YはOまたはNである。また、aおよびb値はMの種類によって、m値はYの種類によって異なる。Mが3価金属の場合、aは3であり、bは1～3の整数であり、Mが4価金属の場合、aは4であり、bは1～4の整数であり、YがOの場合、mは1であり、YがNの場合、mは2である。本発明に係る式(1)の有機金属錯体は、優れた安定性を有するだけでなく、水または反応ガスとの反応性に優れている。本発明の方法に使用され得る有機金属錯体としては、Zr-(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Zr-(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、ZrCl<sub>2</sub>(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ZrCl<sub>2</sub>(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Hf-(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Hf-(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、HfCl<sub>2</sub>(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、およびHfCl<sub>2</sub>(N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を挙げることができる。

【0013】式(1)で表される有機金属錯体のうち、YがNであり、mが2である場合の化合物は新規なものであって、前記式(2)の構造を有する。式(2)の有

とである。

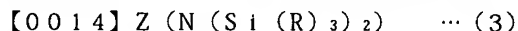
#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の一実施態様によつて、本発明では、下記式(1)の構造を有する有機金属錯体の蒸気を基板に接触させることを含む、金属シリケート薄膜の蒸着方法を提供する。

#### 【0008】

機金属錯体は、トルエンのような有機溶媒中で下記式

(3)および(4)の化合物を還元条件下で反応させることにより製造できる。この際、式(3)および(4)の化合物は1:1～1:4のモル比で反応させる。



MX。 … (4)

(式中、R、MおよびXは前記定義した通りであり；Zは1価金属イオンであり；Mが3価金属イオンの場合、cは3であり、Mが4価金属イオンの場合、cは4である)。

【0015】有機金属化学蒸着法(MOCVD)、直接液体注入(direct liquid injection)またはバブリング運送(bubbling delivery)による化学蒸着法、原子層化学蒸着法(ALCVD)などを本発明に係る金属シリケート薄膜の蒸着に使用してもよい。これらのうち、ALCVDは、原子層単位で薄膜の厚さを調節でき、層カバー力に優れ、気相反応を根本的に抑制できる等の長所があるので好ましい。

【0016】本発明の好ましい一例として、ALCVDを行う場合には、式(1)の前駆体のガス(原料ガス)を200～700℃、好ましくは250～450℃に加熱した基板に接触させてもよい。また、0.01～10 Torrの反応器圧力下で、基板が位置する反応器に原料ガスをサイクル当り0.1～10秒間注入し、パージガスをサイクル当り0.1～20秒間注入する。その後、酸素のような反応ガスをサイクル当り0.1～10秒間注入できる。この際、原料ガスの流量は流量調節器によって調節でき、原料ガスを入れる容器の温度を調節して原料ガスの蒸気圧(注入量)を変化できる。

【0017】本発明の蒸着方法は、薄膜中のシリコンの含量を増加させるためにさらに酸化剤の蒸気を接触させる段階を含んでもよい。好ましくは、前記酸化剤は、下記式(5)の金属アルコキシド化合物である。



(式中、Mは3価または4価金属イオンであり；RはC<sub>1-4</sub>アルキルであり；Mが3価金属イオンの場合、dは3であり、Mが4価金属イオンの場合、dは4である)。

【0019】本発明の方法に用いられる基板としては、当分野において通常用いられるもののいずれかを使用してもよいが、白金、SiO<sub>2</sub>、TiNおよびケイ素などが好ましい。

【0020】このように、式(1)の錯体を単一前駆体として用いる本発明の蒸着方法は2つの前駆体を用いる従来の薄膜蒸着法に比べて蒸着工程を単純化でき、工程時間もまた短縮でき、蒸着温度のような蒸着条件を変えて薄膜の組成を容易に調節できるという長所がある。したがって、本発明の方法によれば、目的とする組成の金属シリケート薄膜を簡便に製造でき、このように製造された金属シリケート薄膜はゲート絶縁膜として多様な半導体素子に有用に適用できる。

#### 【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに詳しく説明する。但し、下記実施例は本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲がこれらの例によって限定されるものではない。

#### 【0022】実施例1： $ZrCl_2(N(Si(CH_3)_3)_2)_2$ の製造

$Li(N(Si(CH_3)_3)_2)_4$  1.4 gをトルエンに溶解した後、500 mlシュレンク(Schlenk)フラスコに $ZrCl_4 \cdot 11.6$  gを入れ、これに前記トルエン溶液を添加した。反応混合物が褐色になったとき、窒素雰囲気の下で1日間還流させた。引き続き、窒素雰囲気下で反応液を2回濾過して透明なオレンジ色の濾液を得た後、加熱および減圧条件下で溶媒を除去して粘性のある褐色液状の粗生成物を得た。この粗生成物を真空蒸留によって精製して粘性のある無色液状の化合物を得た(収率75%)。

【0023】得られた化合物の $^1H-NMR$ を測定して図1に示す。図1に示す結果から、目的とする $ZrCl_2(N(Si(CH_3)_3)_2)_2$ が合成されたことが分かる。

【0024】実施例2： $Zr-(OSi(CH_3)_3)_4$ を用いたジルコニウムシリケート薄膜の蒸着  
ALCVD装置(自作)を用いてSi基板上にジルコニウムシリケート( $Zr_xSi_{3-x}O_y$ 、ここで $1 \leq x < 3$ であり、 $4 \leq y \leq 8$ である)膜を形成させた。原料ガスとして $Zr-(OSi(CH_3)_3)_4$ (Gelest社から購入)を、キャリアガスおよびパージガスとしてアルゴンを、反応ガスとして水素を用いた。次の反応条件でALCVDを行い、この際、蒸着温度は250、300、350、400、450および500℃に変えた：反応器圧力：1 torr、キャリアガス流量：20 sccm、パージガス流量：500 sccm、反応ガス流量：200 sccm、バブラー温度：120℃、注入管温度：130℃、および注入時間(原料ガス：パージガス：反応ガス)：1秒：2秒：1秒。

【0025】得られたジルコニウムシリケート薄膜に対してXPS(X-ray photoelectronspectroscopy)分析を行って蒸着温度による薄膜中の組成比変化および蒸着速度を測定した。図2および3の結果から、蒸着温度が増加するにつれて薄膜中のジルコニウム成分比( $Zr/$

( $Zr+Si$ ))は減少し、蒸着速度は増加することが分かる。特に、300~400℃の蒸着温度領域では組成比と蒸着速度が大きく変化しないことが分かる。

【0026】また、得られたジルコニウムシリケート薄膜に対して蒸着温度を350℃に固定し、蒸着速度(サイクル数による薄膜厚の変化)を測定した。図4に示すように、サイクル数が増加することにつれて薄膜の厚さが直線的に増加することにより、原子層化学蒸着が再現性よく行われたことが分かる。

10 【0027】実施例3： $ZrCl_2(N(Si(CH_3)_3)_2)_2$ を用いたジルコニウムシリケート薄膜の蒸着  
実施例1で製造された $ZrCl_2(N(Si(CH_3)_3)_2)_2$ を原料ガスとして用いたことを除いては、実施例2と同様な方法でALCVDを行った。この際、蒸着温度は150℃から350℃まで変えた。

20 【0028】得られたジルコニウムシリケート薄膜に対してXPS分析を行って蒸着温度による薄膜中のシリコンの組成変化および蒸着温度によるサイクル当りの蒸着速度を測定した。図5の結果から、蒸着温度が増加することにつれて薄膜中のシリコンの含量比は増加し、サイクル当りの蒸着速度が増加することが分かる。この際、最大蒸着速度は175℃で1.6 Åであった。

【0029】また、得られたジルコニウムシリケート薄膜に対して蒸着温度を250℃に固定し、蒸着速度(サイクル数による薄膜厚の変化)を測定した。図6に示すように、サイクル数が増加することにつれて薄膜の厚さが線形的に増加することにより、原子層化学蒸着が再現性よく行われることが分かる。この際、蒸着速度はサイクル当り1.1 Åに保たれた。

30 【0030】さらに、電気的特性を測定するために、薄膜を250℃で400 Åの厚さで蒸着した後、前記薄膜のC(capacitance)-V(voltage)を測定し、その結果を図7に示す。図7の結果から計算した誘電定数の値は18であったが、前記値は純粋なジルコニウム酸化膜(誘電定数20-25)に比べて低い。

【0031】薄膜中のシリコンの含量を増加させるためにシリコンアルコキシドのような他のシリコン化合物が導入できる。

#### 【0032】

40 【発明の効果】以上、述べたように、本発明の蒸着方法によれば、目的とする組成の金属シリケート薄膜を簡便に製造でき、このように製造された金属シリケート薄膜はゲート絶縁膜として様々な半導体素子に有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で製造された $ZrCl_2(N(Si(CH_3)_3)_2)_2$ の $^1H-NMR$ グラフ。

【図2】 実施例2で製造されたジルコニウムシリケート薄膜の蒸着温度によるジルコニウム含量の変化を示す図。

50 【図3】 実施例2で製造されたジルコニウムシリケート

ト薄膜の蒸着温度によるサイクル当りの蒸着速度を示す図。

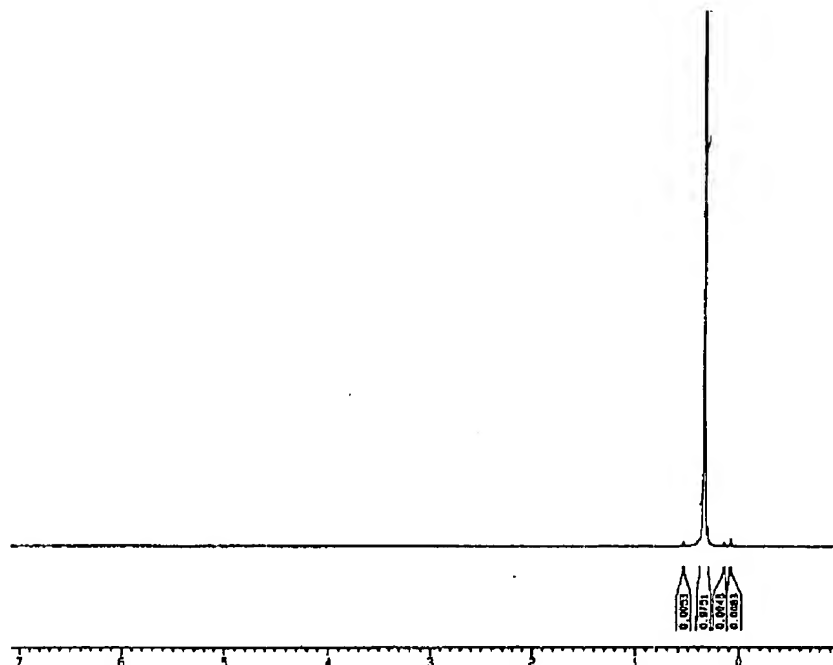
【図4】 実施例2で製造されたジルコニウムシリケート薄膜のサイクル数による蒸着速度を示す図。

【図5】 実施例3で製造されたジルコニウムシリケート薄膜の蒸着温度によるシリコン含量の変化を示す図。

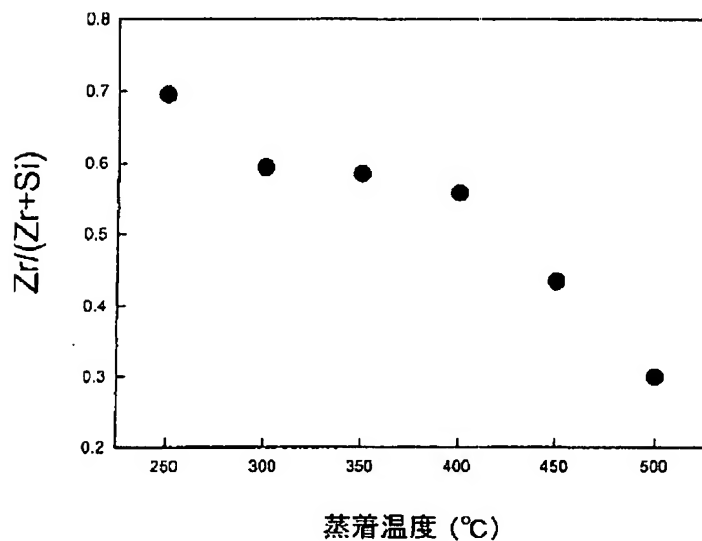
【図6】 実施例3で製造されたジルコニウムシリケート薄膜の蒸着温度によるサイクル当りの蒸着速度を示す図。

【図7】 実施例3で製造されたジルコニウムシリケート薄膜のC-V特性を示す図。

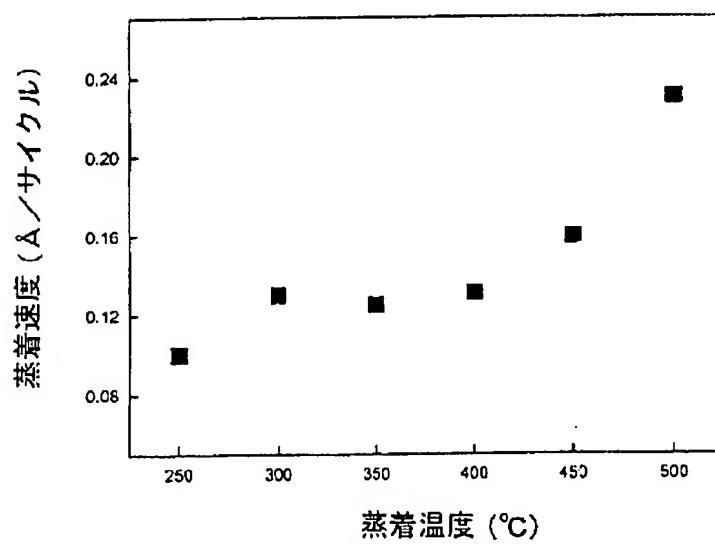
【図1】



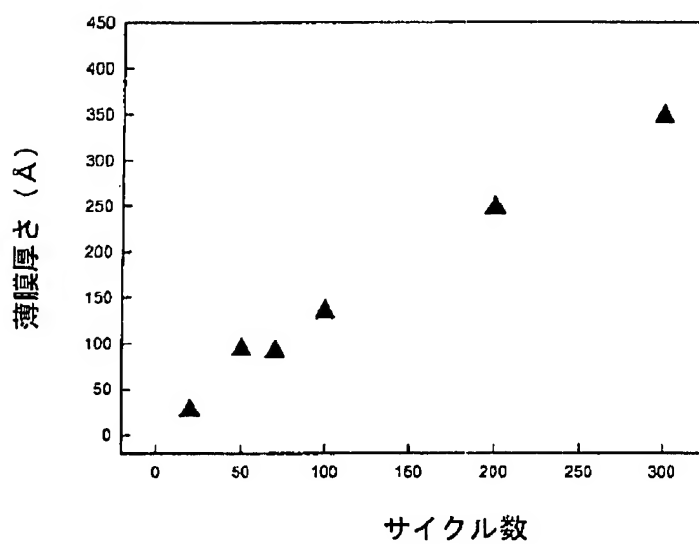
【図2】



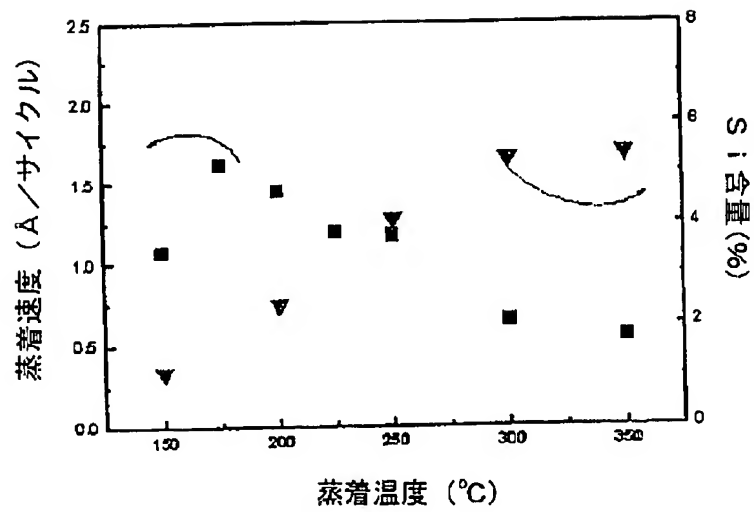
【図3】



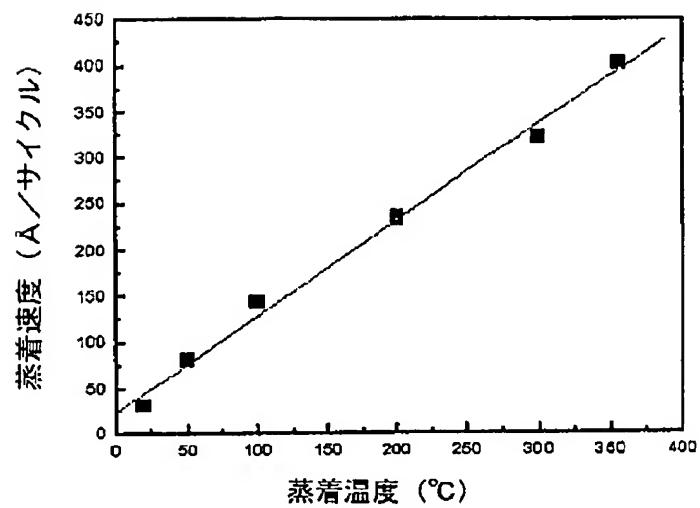
【図4】



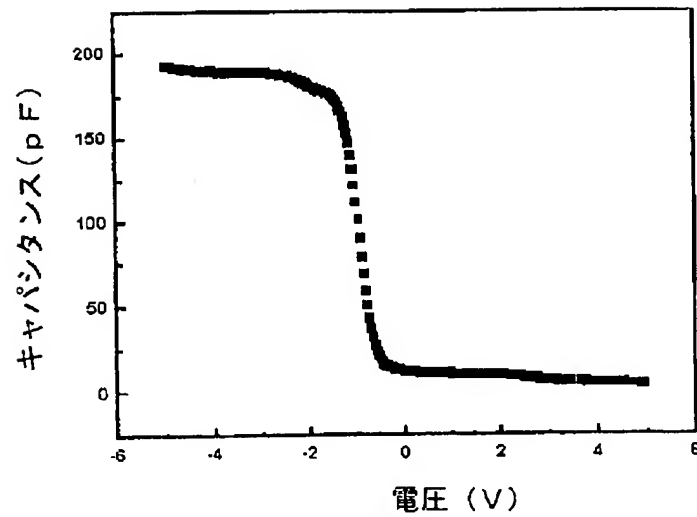
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 7 F 7/12

識別記号

F I

C 0 7 F 7/12

タームコード (参考)

Z

(72) 発明者 姜相宇

大韓民国、140-190 ソウル特別市龍山区  
厚岩洞254-40番地

(72) 発明者 南元▲ひ▼

大韓民国、790-751 慶尚北道浦項市南区  
芝谷洞756番地 大学院アパートメント 1  
-602

F ターム (参考) 4H049 VN01 VN06 VN07 VP02 VQ02

VQ12 VQ39 VR23 VR32 VR51  
VU24

4H050 AA01 AB91

4K030 AA06 AA11 BA01 BA48 JA10  
LA02 LA155F058 BC03 BF02 BF06 BF27 BF29  
BJ04